



TITLE:

水酸基のアセチル化に関する一新方法

AUTHOR(S):

穴戸, 圭一; 野崎, 一

CITATION:

穴戸, 圭一 ...[et al]. 水酸基のアセチル化に関する一新方法. 化学研究所講演集 1947, 16: 8-10

ISSUE DATE:

1947-12-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73842>

RIGHT:

共存する酸化剤によつて再びニトロ基に復すると考えればよい。かくして生じたラジカルが二分子縮合して (c) のように dibenzyl を生ずる。そしてこの dibenzyl は同様にして (d), (e), (f) の経路を辿り, p,p'-Dinitrostilben を生成すると考えるのである。次に私達はニトロ基が,

(iii) p,p'-Dinitroditan (iv) p-Nitroätkylbenzol のメチレン基並にエチル基も同様に活性化して之を縮合させうるか否か。

を調査して、同様の縮合を認め得た。即ちパラ位にニトロ基を持つメチル基以外のアルキル基も同様に活性化される例證を得た譯である。尙この活性化は主として、共鳴効果に基くものであり、その効果はオルトとパラと殆んど同一であるから、

(v) o,p'-Dinitrodibenzyl は空氣の存在でアルカリの作用により o,p'-Dinitrostilben を與えるか否か。を確めて見たが、p,p'- の場合と同様に處理しても、o,p'-Dinitrostilben は得られず、褐色樹脂狀物が得られただけであるが、之を強い條件で反應させた場合には少量のアンスラニル酸を得た。この事は上に提起した反應機構を必ずしも否定するものではなく、寧ろニトロ基のオルト位とパラ位とのメチル基 (メチレン基) に對する酸化能力の差異 (主として位置的直接効果に基く) を示すものであつて、この事が o-Nitrotoluol よりは普通 Stilben 系化合物を生成しないで——尤もオルト位にメチル基を持つデニトロ化合物でも條件を注意深く撰べば Stilben 系化合物をうる事が出来るけれども——アンスラニル酸を生じ、p-Nitrotoluol よりの反應生成物と著しい相違を示している事實を解明する上に一つの「かぎ」ともなるべきもので、之等に就いては、第三報以下に報告する豫定である。以上

水酸基のアセチル化に關する一新方法

矢 戸 圭 一
野 崎 一

演者等は無水醋酸を用ひて水酸基をアセチル化する際、反應助劑としてハロゲン化アセチル特に臭化アセチルが優れた性質を示すことを見出した。實驗結果を總括して第1表及び第2表に示す。

一般に脂肪族第三級アルコールはアセチル化困難とされてゐる。そして直接そのアセタートに合成する方法としては僅かに所謂 Spassow のエステル化法 (Ber., 70, 1926 (1937)) が今迄に唯一つ知られてゐたに過ぎなかつた。演者等は次の様にしてより簡単に目的を達し得ることを認めた。

第三ブチルアルコールを例として反応操作を略述すると、第三ブチルアルコール 1 モル、無水醋酸 1.5 モルの溶液を 20~25°C に保つて攪拌し乍ら、臭化アセチル 0.06 モルを約 30 分間に少量宛滴加する。後この温度に 1 時間攪拌を続け、生成物を冷水中に投じ、無水醋酸の過剰を分解する。エステルを水層と分ち、水洗、乾燥後分溜する。Organic Syntheses (20, 21 (1940)) 記載の Spassow 法に依る製法と比較するに、演者等のものの方が操作は簡単であるにも拘らず収量が良い。猶臭化アセチルを 0.06 モル以上加へて見ても収量には殆ど變りがない。之は臭化アセチルが全く接觸的に作用する爲と考へられる。又鹽化アセチルを該臭化物に代用すると、反應は緩慢で収量も約 40% に低下する。第三アミルアルコールも上記と同様の處理に依り圓滑にアセチル化することが出来る。

ピナコール化合物は第三級 α -グリコールに相當する譯でそのアセチル化は從來の方法を以てしてはやはり困難である。殊にピナコール類は酸性の媒體内で加温するとピナコロン轉位を起し易い性質がある。即ちアセトンピナコールのアセチル化は古く行はれた記録 (Couturier, Beilstein, Handbuch d. Org. Chem., 2, 145 参照) があるが、之に依るとピナコールを無水醋酸と混じて約 1 年間室温に放置しジアセタートの結晶を得てゐる。我々はこのピナコールと無水醋酸との混合物に臭化アセチルを極少量加へて反應させたのに、反應の完結を約 3 時間に短縮し、しかも純粋なジアセタートの結晶を収量良く得ることに成功した。

アセトフェノンのピナコールも演者等の方法で容易にアセチル化することが出来る。之等兩種のピナコールのアセチル化に於て、ピナコロン其他脱水生成物の副生は認められなかつた。之はアセチル化の反應温度が低いことにも歸せられるであらう。併乍ら一般に硫酸を助剤としてもやはり低温でアセチル化することが出来るのであるが、例へばアセトフェノンピナコールに硫酸法を適用するとピナコロン轉位が起り、2,2-ジフェニルブタノン-3 が出来るとされてゐる。此點に於ても演者等の臭化アセチルを助剤とする方法が從來のアセチル化法とは異なる性能を有することが窺へる。

グリセリン、ヒドロベンゾイン等の多價アルコール類や石炭酸、メタクレゾール等のフェノール類も本法に依り収量良くアセチル化出来る。即ち演者等のアセチル化法の適用範圍は相當廣いものであることが判る。

第 1 表

アセチル化試料	無水醋酸 (モル比)	臭化アセチル (モル比)	反應温度 °C	反應時間 時
(1) 第三ブチルアルコール	1.5	0.06	20~25	1.5
(2) 第三アミルアルコール	1.5	0.13	15~30	1.5
(3) アセトンピナコール	3.0	0.2	18~25	3.0
(4) アセトフェノンピナコール				
α -異性體 (融點 122°C)	15	2.0	20~40	1.5
β -異性體 (融點 116—117°C)	15	2.0	20~40	1.5

(5) グリセリン	5.5	0.1	15~40	2.5
(6) ヒドロベンゾイン	20	0.2	15~30	0.5
(7) 石 炭 酸	1.5	0.1	20~25	1.5
(8) メタクレゾール	1.5	0.1	20~40	1.5

第2表

生 成 物	融點(沸點) °C (°C/mmHg)	屈折率 n_D^{20}	比 重 d_4^{20}	收 量 %
(1) 第三ブチルアセタート	(94-97/760)	1.385	0.8635	71
(2) 第三アミルアセタート	(121-122/760)	1.397	0.8839	50
(3) アセトンピナコールジアセタート	66	—	—	65
(4) アセトフェノンピナコールジアセタート				
α -異 性 體	147-148	—	—	67
β -異 性 體	215-216	—	—	75
(5) トリアセチン	(134-135/10)	1.162	1.4288	58
(6) ヒドロベンゾインジアセタート	134-134.5	—	—	57
(7) フェニルアセタート	(81.5-82/12)	1.503	1.0809	80
(8) メタクレジルアセタート	(97-98/11)	1.499	1.0493	78

硫酸マンガンを電解用鉛陽極に就て

西 原 清 廉

緒 言

硫酸マンガンを鉛陽極を用ひて電解すれば陽極附近に二酸化マンガンの沈澱を生ずる。この二酸化マンガンの沈澱はマンガンの浸出液の酸化又は乾電池の製造に用ひられてゐる。しかし電解マンガンの製造を目的とする場合には、この爲に電解液中のマンガン分が無駄に消費され、又隔膜の使用を絶體必要とするので害はあつても利益はない。

故に電解マンガンを製造するには二酸化マンガンを生ぜぬ陽極が必要である。しかも出來得れば鉛又は鉛を主體とする不溶解性陽極板を用ひて二酸化マンガンを生ぜぬ條件が得られれば非常に好都合である。よつて本研究を行つた。

測 定 方 法

陽極から發生する酸素ガスの電流効率 (Ag) 及陽極電位の變化並に陽極面上及び陽極液中に